

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002546

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 011 993.7
Filing date: 11 March 2004 (11.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 April 2005 (15.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 011 993.7

Anmeldetag: 11. März 2004

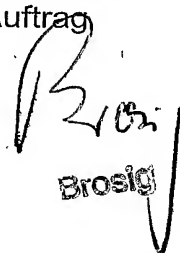
Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, 81737 München/DE

Bezeichnung: Anaerober Abbau von Polyorganosiloxanen und Organosilanen

IPC: C 02 F, C 12 S

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Brosig

Anaerober Abbau von Polyorganosiloxanen und Organosilanen

Die Erfindung betrifft den anaerober Abbau von linearen oder cyclischen Polyorganosiloxanen, wie z.B. Polydimethylsiloxan (PDMS) oder organofunktionellen Siloxanen, von Organosilanen insbesondere Organosilanolen und von über chemische Depolymerisation aus diesen Verbindungen gebildeten Bruchstücken.

Jährlich werden mehrere 100.000 Tonnen von Polymeren auf Basis von Polydimethylsiloxan (PDMS), basierend auf einer - (Si-O-Si) - Wiederholungseinheit, hergestellt. Ein großer Teil dieser Siloxane gelangt bei oder nach der Anwendung (Textilindustrie, Waschmittel, Papierindustrie, Kosmetik, Bau, Pharma, Agro, Petro etc.) in die Umwelt. Bei Siloxanen handelt es sich um Polymere, die natürlicherweise nicht vorkommen. Bisher sind auch keine biologischen Prozesse bekannt, die eine Si-C - Verbindung zwischen einem Silizium - Atom und dem Kohlenstoffatom einer Methylgruppe bilden oder spalten. Verfahren zum biologischen Siloxanabbau in Abwässern z.B in kommunalen Kläranlagen oder in Abwasserbehandlungseinrichtungen der chemischen Industrie, in Böden, Sedimenten, Schlämmen oder anderen Umweltkompartimenten sind nicht bekannt.

Gravier et al (2003) beschreiben zusammenfassend, wie Siloxanpolymeren in der Umwelt chemisch abgebaut werden. Es kommt nicht zu einer Anreicherung der hochmolekularen Siloxane, sondern diese werden im wesentlichen durch Hydrolyse in wässrigen oder terrestrischen Habitaten zu Organosilanol-terminierten Oligomeren abgebaut. Diese Organosilanole und niedermolekulare PDMS-Bruchstücke so wie cyclische Siloxane verdampfen in die Atmosphäre, wo sie letztlich durch die dort vorhandenen Hydroxylradikale zu Silikat, CO₂ und Wasser oxidiert werden.

Hochmolekulares Polyorganosiloxan ist nicht wasserlöslich. In wässrigen Systemen oder im Abwasser kommt es zu einer Phasenseparation. Polyorganosiloxan lagert sich im wesentlichen an partikuläre Bestandteile im Wasser an oder bildet, bedingt durch ein spez. Gewicht < 1,0 g/cm³ einen Siloxanfilm an der

Oberfläche. Polyorganosiloxan wird in Kläranlagen auch wenn eine aerobe biologische Stufe vorhanden ist daher weder zer-
setzt noch abgebaut sondern endet fast quantitativ in der fes-
ten Phase des Klärschlammes. Studien solcher Schlämme haben ge-
zeigt, dass die hochmolekularen Siloxane dort dann in durch-
schnittlich 20-30 Tagen depolymerisiert werden (Gravier et al.
2003) und dann wie beschrieben in die Atmosphäre gelangen und
dort oxidiert werden.

Grasset und Palla (US 6,020,184) haben beschrieben, dass auch
in wässrigen Systemen ein Abbau von polymerem Siloxan statt-
finden kann. Dazu wird eine wässrige Polyorganosiloxan - Sus-
pension mit einem biologisch verwertbarem Co-Substrat wie Glu-
cose versetzt und mit einem Pilz der Gattung Phanaerochaete
oder Aspergillus beimpft und aerob inkubiert. Unter diesen Be-
dingungen findet auch in wässrigen Systemen in 60 Tagen ein
Abbau von bis zu 80 % des polymeren PDMS statt. Es ist be-
kannt, dass die verwendeten Pilze Glukose zunächst nicht voll-
ständig oxidieren sondern organische Säuren produzieren. Bei
den entsprechenden pH-Werten von 2,5 - 4,5 findet eine saure
Hydrolyse des PDMS zu niedermolekularen Bestandteilen statt.
Ein direkter biologischer Abbau des PDMS wird nicht beschrie-
ben.

Flüchtige niedermolekulare Abbauprodukte von PDMS werden
hauptsächlich in der Atmosphäre endoxidiert, ein kombinierter
biologisch-, chemischer Abbau unter aeroben Bedingungen ist
zwar beschrieben (Graiver et al. 2003), ist aber in der Praxis
nicht von Bedeutung, da die Verdampfungsrate von flüchtigen
Organosiliconen 2 - 20 mal größer ist als die biologische Ab-
baurate. Eine Akkumulation von niedermolekularen Organosilico-
nen in oberflächennahen und gut durchlüfteten Böden und Sedi-
menten findet daher nicht statt, allerdings kann es in tiefe-
ren Sedimentschichten und nicht durchlüfteten Böden dennoch zu
einer Akkumulation solcher Verbindungen kommen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren be-
reitzustellen, mit dem eine Masse enthaltend Silicium Kohlen-

stoff Einfachbindungen, vorzugsweise Polyorganosiloxane, wie z.B. PDMS oder organofunktionelle Siloxane, oder Organosilane insbesondere Organosilanole oder über chemische Depolymerisation daraus gebildete Bruchstücke, biologisch abgebaut werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Mischung aus einer Masse enthaltend Silicium Kohlenstoff Einfachbindungen und eine Mikroorganismenpopulation unter anaeroben oder mikroaeroben Bedingungen unter Zusatz eines alternativen Elektronenakzeptors inkubiert wird.

Bei der Masse enthaltend Silicium Kohlenstoff Einfachbindungen handelt es sich vorzugsweise um eine Masse enthaltend Polyorganosiloxane, organofunktionelle Siloxane, Organosilane oder aus diesen Verbindungen gebildete Bruchstücke. Vorzugsweise handelt es sich bei der Masse um eine Flüssigkeit oder einen Feststoff.

Bei den Verbindungen, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt abgebaut werden handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formeln (1 bis 3)

(1) $\text{HO}(\text{SiR}_2\text{O})_p\text{H}$ mit $p \geq 1$,

(2) $\text{R}_3\text{SiO}(\text{SiR}_2\text{O})_q\text{SiR}_3$ mit $q \geq 0$,

(3) $(\text{SiR}_2\text{O})_r$ mit $r=3-10$, oder

ein Mischpolymerisat aus Einheiten der Formeln HOR_2SiO_4 , R_3SiO_4 , R_2SiO , $\text{RSi}(\text{OH})\text{O}$, $\text{RSiO}_{3/2}$ und $\text{HOSiO}_{3/2}$, oder

ein Organosiloxanharz aus Einheiten der Formel $[\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}]$ und $[\text{SiO}_{4/2}]$, welche noch zusätzliche Si-gebundene OH-Gruppen enthalten,

wobei R , R_2 und R_3 jeweils gleich oder verschieden sein können und einen einwertigen, linearen oder cyclischen, verzweigten oder unverzweigten gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

Unter einem alternativen Elektronenakzeptor ist ein Elektrone-
nakzeptor mit Ausnahme von Sauerstoff zu verstehen. Der alter-
native Elektronenakzeptor kann eine organische oder eine anor-
ganische Verbindung sein. Er dient dazu, die von der Mikroor-
ganismenpopulation bei der Oxidation einer Si-R Bindung (wobei
R ein einwertiger organischer Rest, vorzugsweise ein einwertiger Alkyl oder Arylrest ist) aufgenommen Elektronen zu über-
nehmen und der Mikroorganismenpopulation damit im Rahmen einer
anaeroben Atmung die Gewinnung von Energie aus der Substrat-
oxidation zu ermöglichen.

Organische alternative Elektronenakzeptoren sind zum Beispiel
Fumarat oder Succinat. Anorganische alternative Elektronenak-
zeptoren sind zum Beispiel oxidierte Eisenionen, Sulfat oder
Nitrat. Bevorzugt werden für erfindungsgemäße Verfahren Sulfat
oder Nitrat verwendet, besonders bevorzugt ist die Verwendung
von Nitrat.

Der alternative Elektronenakzeptor liegt in der Mischung be-
vorzugt in einer Konzentration von 0,1 - 100 mM vor. Besonders
bevorzugt wird der Elektronenakzeptor derart zugesetzt, dass
er in einer Konzentration zwischen 1 - 100 mM vorliegt.

Unter mikroaeroben Bedingungen sind Bedingungen zu verstehen,
bei denen weniger als 5 % freier oder gelöster Sauerstoff in
der Mischung vorhanden ist. Bevorzugt handelt es sich um Be-
dingungen, bei denen weniger als 1 % freier oder gelöster Sau-
erstoff in der Mischung vorhanden ist. Besonders bevorzugt
sind Bedingungen, bei denen weniger als 250 ppm freier oder
gelöster Sauerstoff in der Mischung vorhanden ist.

Mikroaerobe oder anaerobe Bedingungen können zum Beispiel
durch technische Verfahren wie Gasaustausch oder chemischen
Verbrauch von Restsauerstoff erreicht werden. Bevorzugt werden
mikroaerobe oder anaerobe Bedingungen hergestellt, indem vor-
handener Sauerstoff durch die vorhandene Mikroorganismenpopu-
lation verbraucht wird und die Zufuhr von weiterem Sauerstoff
unterdrückt wird. Besonders bevorzugt werden die mikroaeroben

oder anaeroben Bedingungen erreicht, indem das erfindungsgemäße Verfahren in einem geschlossenen Gefäß wie zum Beispiel einem Faulturm in einer Kläranlage durchgeführt wird.

5 Beim der Mikroorganismenpopulation handelt es sich vorzugsweise um eine Population, wie sie im Klärschlamm oder in einer Kläranlagen oder in einem Bodensediment vorhanden ist. Vorzugsweise handelt es sich um eine Mikroorganismenpopulation die unter anaeroben Bedingungen wächst, besonders bevorzugt
10 unter diesen Bedingungen ein optimales Wachstum zeigt.

In erfindungsgemäßen Verfahren können Mikroorganismenpopulationen extern zugesetzt werden, oder es können bereits in der Mischung (Klärschlamm, Boden etc.) vorhandene Mikroorganismen
15 verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt im Gegensatz zu dem in US 6,020,184 offenbarten Verfahren keine weiteren oxidierbaren Substraten (Co-Substrate) wie beispielsweise Kohlenhydrate,
20 z.B. Glukose.

Bevorzugt sind Verfahren, bei denen keine oxidierbaren Co-substrate zugesetzt werden. Besonders bevorzugt sind solche Verfahren, bei denen keine Cosubstrate im Ansatz vorhanden sind und der Ansatz daher aus den genannten Komponenten besteht.

Das Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 °C bis 80 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 30 °C bis 70 °C,
30 insbesondere bevorzugt bei einer Temperatur von 40 °C bis 60 °C durchgeführt.

Die Inkubation erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von 1 bis 200 h, bevorzugt 10 bis 150 h, insbesondere bevorzugt 24
35 bis 100 h.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet Polyorganosiloxane wie z.B. PDMS oder organofunktionellen Siloxane, und Organosi-

lane insbesondere Organosilanoole kontinuierlich (d.h. bei permanentem Zustrom von neuem Substrat und gleichzeitigem Austrag von abgebauten Produkten) oder batch-weise (d.h. in einem Ansatz ohne weiteren Zustrom von neuem Substrat) abzubauen.

5

Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Polyorganosiloxane oder Organosilane vor dem anaeroben Abbau bereits hydrolytisch, z.B. durch Behandlung mit Säure oder Base, vorhydrolysiert worden sein.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren funktioniert beispielsweise in einer Kläranlage, in Sedimenten oder in anderen aquatischen oder terrestrischen Kompartimenten. So kann das erfindungsgemäße Verfahren zum Beispiel in einer anaeroben Stufe in einer Abwasserbehandlungsanlage eingesetzt werden oder es kann eingesetzt werden um in terrestrischen oder aquatischen, sauerstoffarmen oder sauerstofffreien Kompartimenten vorhandenes Polyorganosiloxan, oder Organosilan oder über chemische Depolymerisation daraus gebildete Bruchstücke abzubauen.

15

20

Das folgende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1 Abbau von Dimethylsilandiol (DMSD)

Klärschlamm aus einer kommunalen Kläranlage wurde aus dem laufenden Betrieb unter sauerstofffreien Bedingungen (N_2 haltige Probengefäße) entnommen. Zur Abtrennung störender Substrate wurde die Zellmasse in dem 5-fachen Volumen eines sauerstofffreien Puffers (50 mmol/l Kaliumphosphat pH 6,8) resuspendiert und abzentrifugiert. Sauerstofffreie Lösungen wurden durch Entgasen der Lösung und Spülen mit gasförmigem Stickstoff hergestellt.

30

35

Der Vorgang (Resuspendieren / Abzentrifugieren) wurde 3-mal wiederholt.

Die gewaschene sauerstofffreie Zellmasse wurde unter Ausschluß von Sauerstoff in Schüttelkolben mit Kulturmedium überführt (10 g feuchte Zellmasse auf 100 ml Medium). Für Kontrollansätze wurde der Klärschlamm autoklaviert und damit inaktiviert. Die Kultivierung erfolgte in einem Minimalmedium (SM1) ohne den Zusatz komplexer Nährstoffe. Das Kulturmedium setzte sich wie folgt zusammen:

10	Salz:	[g/l]
	$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	0,0147
	$\text{MgSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$	0,3
	KH_2PO_4	3,0
	K_2HPO_4	12,0
15	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5,0
	NaCl	0,1
	$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$	0,002
	$\text{Na}_3\text{-Citrat} \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	1,0
20	Spurenelemente:	[mg/l]
	$\text{Na}_2\text{MO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	0,15
	$\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$	0,7
	$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$	0,25
	$\text{MnCl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$	1,6
	$\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$	0,3

Als Elektronenakzeptor wurde darüber hinaus noch 5 g/l KNO_3 zugegeben. Als einzige Kohlenstoffquelle wurde abschließend in das Medium Dimethylsilandiol (wasserlösliche; Molgewicht 92 g/l) zugegeben. Die Konzentration in den Ansätzen betrug 1 mmol/l. Die Kultivierung erfolgte unter anaeroben Bedingungen auf Rundschüttlern bei einer Temperatur von 30°C. Die Gesamtkultivierungszeit betrug 11 Tage. Proben des Kulturmediums wurden in regelmäßigen Abständen entnommen und sofort analysiert. Die Probenentnahme erfolgte dabei ebenfalls unter anaeroben Bedingungen (Glove Box, N_2 Atmosphäre) direkt aus den Schüttelkolben.

Analytik: In Versuchen mit DMSD als Substrat wurde die Änderung der Konzentration von DMSD in der wässrigen Phase mittels Protonen Kernresonanzspektroskopie (^1H -NMR) bestimmt. Gut geeignet ist dabei das intensive Signal bei 0,164 ppm. Proben (0,9 ml) aus den Kulturansätzen wurde dazu direkt (durch den Stopfen) aus dem Gefäß entnommen, mit Standard versetzt (TSP in D_2O ; TSP = 3-(Trimethylsilyl)-propionsäure-D4 Natriumsalz) und im Spektrometer analysiert. Über das bekannte Standardsignal kann das DMSD Signal genau quantifiziert werden.

Ergebnis der Ansätze mit DMSD (mg/l)

Inkubationszeit (Tage)	0	2	4	7	11
Ansatz Klärschlamm DMSD (mg/l)	90	85	73	64	55
Kontrollansatz inaktivierter Klärschlamm DMSD (mg/l)	87	87	86	83	79

Gegenüber dem Kontrollansatz (- 9% in 11 Tagen) zeigt sich eine deutliche Abnahme der DMSD Menge im anaerob inkubierten Ansatz mit Klärschlamm (- 39% in 11 Tagen).

Beispiel 2 Abbau von Octamethylcyclsiloxan (D_4)

Der Versuch wurde entsprechend Beispiel 1 durchgeführt.

Es wurden jeweils fünf Kolben mit Klärschlamm und fünf Kolben mit inaktiviertem Klärschlamm angesetzt. Als Kohlenstoffquelle wurde dem Medium Octamethylcyclsiloxan (D_4) zugegeben. Das Siloxan ist mit Wasser nicht mischbar und bildet zunächst einen öligen Film auf der Kulturoberfläche. Mit fortschreitender Kultivierungsdauer wird das Siloxanöl in der Kultur emulgiert. Es bilden sich größere Zellaggregate.

Die Kultivierung erfolgte entsprechend Beispiel 1 in dem dort angegebenen Mineralmedium (SM1) mit 5 g/l KNO₃ als Elektronenakzeptor. Als einzige Kohlenstoffquelle wurde den Ansätzen Octamethylcyclsiloxan (D4) zugegeben (1 ml auf 100 ml Medium). Nach unterschiedlich langer Inkubation wurde der D4 - Gehalt der Ansätze bestimmt.

Analytik von D4

Der gesamte Ansatz wurde 3 mal mit 50 ml Pentan extrahiert, zur Erleichterung der Phasentrennung wurde jeweils zentrifugiert. Die Pentanphasen wurden vereinigt und D4 direkt mittels Gaschromatographie (Gerät hp5890_1i; Hewlett Packard) quantitativ bestimmt. Die gaschromatographische Bestimmung erfolgte mit einer 30 m Kapillare (Hewlett Packard HP-1 Nr. 59026323) mit Stickstoff als Trägergas. Temperaturprogramm: 50°C (5 min) - 270°C mit 20°C/min. Detektion mittels FID bei 300°C. Die Quantifizierung der erhaltenen Signalpeaks wurde mit entsprechenden Standardlösungen durchgeführt.

Ergebnis der Ansätze mit D4 (ppm)

Inkubationszeit (Tage)	0	2	4	7	11
Ansatz Klärschlamm D4 (ppm)	7805	7050	6900	6732	6532
Kontrollansatz inaktivierter Klärschlamm D4 (ppm)	8056	8010	7944	7770	7557

Gegenüber dem Kontrollansatz (- 6,2 % in 11 Tagen) zeigte sich eine deutliche Abnahme der D4 Menge im anaerob inkubierten Ansatz mit Klärschlamm (- 16,3 % in 11 Tagen).

Patentansprüche

1. Verfahren zum biologischen Abbau einer Masse enthaltend eine Silicium Kohlenstoff Einfachbindung dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus der Masse und einer Mikroorganismenpopulation unter anaeroben oder mikroaeroben Bedingungen unter Zusatz eines alternativen Elektronenakzeptors inkubiert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Masse enthaltend Silicium Kohlenstoff Einfachbindung eine Masse enthaltend Polyorganosiloxane, organofunktionelle Siloxane, Organosilanole oder deren Bruchstücken ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der alternative Elektronenakzeptor ausgewählt ist aus der Gruppe Fumarat, Succinat, oxidierte Eisenionen, Sulfat oder Nitrat.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die anaeroben oder mikroaeroben Bedingungen so gewählt sind, dass weniger als 5 % freier oder gelöster Sauerstoff im Ansatz vorhanden ist.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 1 % bevorzugt weniger als 250 ppm freier oder gelöster Sauerstoff im Ansatz vorhanden ist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der alternative Elektronenakzeptor in einer Konzentration von 0,1 - 100 mM eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur von 20 bis 80 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 30 bis 70 °C, insbesondere bevorzugt bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Inkubation über einen Zeitraum von 1 bis 200 h, bevorzugt 10 bis 150 h, insbesondere bevorzugt 24 bis 100 h erfolgt.

5

Zusammenfassung

Anaerober Abbau von Polyorganosiloxanen, und Organosilanen

5

Verfahren zum biologischen Abbau einer Masse enthaltend eine Silicium Kohlenstoff Einfachbindung dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus der Masse und einer Mikroorganismenpopulation unter anaeroben oder mikroaeroben Bedingungen unter

10

Zusatz eines alternativen Elektronenakzeptors inkubiert wird.